



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 195 21 431 A 1

21 Aktenzeichen: 195 21 431.5  
22 Anmeldetag: 16. 6. 95  
43 Offenlegungstag: 19. 12. 98

51 Int. Cl. 6:  
C 08 L 33/02  
C 08 J 3/075  
C 08 J 3/24  
C 09 K 3/10  
C 09 K 17/16  
D 06 M 15/263  
D 06 N 3/04  
H 01 B 7/28  
D 04 H 13/00  
D 06 N 3/00  
// (C08L 33/02,  
33:26)C08K 5/15,  
C08L 63/00,C08K  
5/3412,5/29,C08L  
67/02,G02B 6/44

DE 195 21 431 A 1

71 Anmelder:  
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805  
Krefeld, DE

74 Vertreter:  
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50667 Köln

72 Erfinder:  
Houben, Jochen, Dipl.-Chem. Dr., 47906 Kempen,  
DE; Krug, Winfried, Dipl.-Ing., 47807 Krefeld, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	36 39 895 C1
DE	43 33 056 A1
DE	43 16 574 A1
DE	43 06 835 A1
DE	42 43 254 A1

DE	42 14 334 A1
DE	41 42 460 A1
DE	41 41 693 A1
DE	41 07 779 A1
DE	35 44 001 A1
DE	32 40 279 A1
DE	27 49 386 A1
US	53 22 896
US	48 02 732
US	43 08 416
EP	03 98 653 A1
EP	03 88 254 A1
EP	03 72 981 A2

Kabel vor Nässe schützen. In: Drahtwelt 5-92, S.50;  
JP 5-70762 A.,In: Patents Abstracts of Japan,  
C-1088,July 23,1993,Vol.17,No.394;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Druckfähige Quellpaste und ihre Verwendung zur Kabelisolierung und zur Herstellung von Vliesen

57 Die Erfindung betrifft eine druckfähige Formulierung eines superabsorbierenden Polymers und die Anwendungsformen des Produkts, beispielsweise zur Kabelisolierung und zur Herstellung von Vliesen. Die Formulierung wird bevorzugt in Form einer Zweikomponentenpackung aus vorvernetztem Superabsorber und reaktivem Vernetzer geliefert und vor Ort zum Produkt gemischt. Die erhaltene Druckpaste wird auf den Träger, z. B. ein Vlies aufgedruckt. Zur Kabelisolierung wird das Produkt anschließend in üblicher Weise in das Kabel eingearbeitet.

DE 195 21 431 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine druckfähige Quellpaste und ihre Verwendung zur Kabelisolierung und zur Herstellung von Vliesen.

Kabel stellen langlebige Investitionsgüter dar und müssen daher erhöhten Anforderungen an die Betriebssicherheit genügen. Schäden durch Wassereintrich lassen sich durch Kabelisolierungen zur Abdichtung der Kabel gegen Wasser vermeiden. In der "Drahtwelt", Heft 5/1992 werden verschiedene Methoden zur längswasserdichten Isolierung von Energiekabeln, Nachrichtenkabeln und Lichtwellenleitern beschrieben. Das Schergewicht liegt auf der Diskussion von Quellschäumen oder Quellschäumen auf Polyacrylatbasis, die in die Kabelkonstruktion eingearbeitet werden.

Superabsorbierende Polymere sind seit langem bekannt und in Form von Pulvern, zum Beispiel unter der Bezeichnung FAVOR® oder CABLOC®, im Handel. Allerdings ist die Verarbeitung von Pulvern technisch aufwendig und, sobald der Abrieb des Produkts bei Verarbeitung und Herstellung zu einatembarem Feinststaubanteil führt, arbeitsmedizinisch nicht unbedenklich und daher zu vermeiden.

Eine alternativ mögliche Polymerisation von Monomerlösung auf den vorgefertigten Flächen oder Fäden ist wegen der nötigen Schutzgastechnik und den zu beachtenden Sicherheitsvorschriften Betrieben der chemischen Industrie vorbehalten und kann nicht in Betriebe anderer Branchen wie z. B. der Druck-, Kabel-, und Textilindustrie verlagert werden. Weiter ist anzustreben, daß das Produkt einen möglichst hohen Feststoffanteil aufweist und schnell quillt, um einen einmal erfolgten Wassereintrich in das Kabel rasch abzudichten und zu begrenzen.

Eine Lösung bietet hier scheinbar die EP 188 091. In dieser wird beschrieben, daß die wäßrige Lösung eines unvernetzten Präpolymers durch Foulardieren auf ein Nonwoven aufgebracht wird. Um die richtige Viskosität für das Foulardieren zu erhalten, wird das Molgewicht des Präpolymers relativ hoch gewählt. Der dadurch verursachte Fadenzug führt zu einer Umhüllung aller Fasern mit der Präpolymerlösung. Nach der Vernetzung wird daher ein sehr hartes, unflexibles Vlies erhalten, was für eine technische Weiterverarbeitung, wie zum Beispiel das Aufrollen zur Lagerung oder zum Transport, äußerst ungünstig ist.

EP 269 778 beschreibt eine quellfähige Kabelbandage aus Vliesstoff, auf die Superabsorber-Partikel aufgebracht werden. Diese Superabsorber-Partikel quellen beim Wasserzutritt und verhindern so die Ausbreitung von Wasser entlang der Kabellängsachse. Nicht gelöst ist hierbei das Problem des Staubens.

EP 271171 beschreibt ein Band zur Isolierung von Kabeln, welches Microkapseln enthält, die sich bei verschiedenen Temperaturen ausdehnen und so die Abdichtung des Kabels bewirken. Die Expansion der Microkapseln findet bereits bei der Produktion der Kabel statt, wie das Kabel im Betriebszustand gegen Leckagen abgedichtet werden soll, wird nicht offenbart.

In der EP 357 474 wird das Aufsprühen von niedrigviskosen wäßrigen Lösungen unvernetzter Polyacrylsäuren auf Flächengewebe und nachfolgender thermischer Vernetzung zu wasserquellbaren Gelen durch gleichzeitig aufgebraachte Vernetzer beschrieben. Problematisch an der vorgeschlagenen Verfahrensweise ist, daß das Aufsprühen zu einer unregelmäßigen Verteilung der Polymeren auf der Oberfläche des Flächenge-

bildes führt und daß die in der Schrift kurz erwähnten anderen Aufbringverfahren wie Drucken oder Rakeln wegen des ungünstigen Viskositätsverhaltens unvernetzter Polyacrylsäuren in der Praxis nicht durchführbar sind.

EP 391 012 beschreibt eine extrudierbare Mischung für eine Kabelisolierung auf Butylkautschukbasis, die ein synthetisches Quellschäumpulver auf Polyacrylatbasis enthält. Diese Mischung ermöglicht es, auf die Spaltabdichtung zwischen dem Gummimantel und der äußeren Leitschicht zu verzichten, erfordert aber spezielle Maschinen.

Die in der EP 397 410 gelehrt Verwendung von Polyglykolhalbestern von (Meth)acrylsäuren, die zunächst mit Einpolymerisieren und anschließend über die freie Alkoholgruppe bei thermischer Nachbehandlung eine Vernetzung durch eine Esterbindung bilden können, hat den entscheidenden Nachteil, daß dazu bei den materialverträglichen Temperaturen bis 200°C Vernetzungszeiten von über einer halben Stunde benötigt werden. Für eine wirtschaftliche Anwendung ist diese Zeit zu lang.

EP 645 429 beschreibt ein wassermischbares Verdickungsmittel für Druckpasten auf der Basis einer Öl-in-Wasser-Emulsion. Als Polymer wird eine Mischung aus Carboxymethylcellulose und einem Copolymer aus Acrylsäure und Acrylamido-2-methyl-propansulfonatsalz verwendet. Quellende Eigenschaften der so erhaltenen Paste werden nicht offenbart.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, eine druckfähige Quellpaste auf Basis eines Superabsorbers bereitzustellen, die in einem Arbeitsgang auf vorgefertigte Flächengebilde aller Art, beispielsweise auf Gewebe oder Vliesstoffe, aufzubringen ist und die nach einer anschließenden thermischen Nachbehandlung in der Lage ist, in Gegenwart von Wasser oder wäßrigen Lösungen schnell zu quellen und dabei das ursprüngliche Volumen zu vervielfachen. Diese Paste muß frei sein von leichtentzündlichen oder gefährlichen Stoffen und sollte bei Raumtemperatur bei gleichzeitig geringem Fadenzug das für ein Druckmedium erwünschte Viskositätsverhalten aufweisen. Die Vernetzung darf bei Temperaturen von 200°C wegen der thermischen Belastbarkeit des Basismaterials und aus wirtschaftlichen Gründen nur maximal 5 Minuten in Anspruch nehmen. Danach muß das bedruckte Flächengebilde aufrollbar sein, ohne daß es zu Zusammenklebungen kommt. Ferner soll das Verfahren mit möglichst geringen Änderungen auf den vorhandenen Maschinen mit konventioneller Technologie durchführbar sein.

Die erfindungsgemäße Aufgabe konnte überraschenderweise durch ein Gemisch zweier Komponenten gelöst werden, wobei es sich bei der Komponente 1(95–99,9 Gewichtsprozent der Gesamtmischung) um eine wäßrige Lösung einer vorvernetzten Poly(meth)acrylsäure handelt, welche teilweise als Salz vorliegen kann. Als Gegenionen können Kalium, Natrium oder Ammoniumionen eingesetzt werden. Bei der Komponente 1(95–99 : 9 Gewichtsprozent der Gesamtmischung) kann es sich auch um eine wäßrige Lösung einer vorvernetzten Poly(meth)acrylsäure handeln, die Acrylamid als Comonomeres enthält. Dabei muß aber das carboxylgruppenhaltige Monomer stets in einem Überschuß vorhanden sein.

Der Anteil an carboxylgruppenhaltigem Monomer beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, mindestens 50 Mol%, bevorzugt 75 Mol%. Besonders bevorzugt sind solche Polymere, bei

denen mehr als 95 Mol% der Monomeren carboxylgruppenhaltig sind.

Die Primärvernetzung, welche das beim Drucken oder Rakeln erwünschte Viskositätsverhalten ergibt, muß in Abhängigkeit von der gewünschten Auftragsmenge und der gewählten Schablone und abhängig vom Verwendungszweck unterschiedlich stark gewählt werden. In dieser wäßrigen Polyacrylsäure können noch weitere, nicht einpolymerisierte Zusatzstoffe mit vorteilhafter Wirkung enthalten sein. Insbesondere kommen hier Stoffe zur Verringerung der Sprödigkeit (Härte) des getrockneten Produkts und solche zur Verringerung der Klebrigkeit in Frage.

Als Stoffe zur Verringerung der Sprödigkeit kommen beispielsweise Polyethylenglykole, Polypropylenglykole oder gemischte Polyalkoxylate in Frage, weiter Polyalkoxylate auf der Basis von mehrwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan und Butandiol. Weiter kommen Tenside mit einem HLB-Wert über 10 in Frage, wie beispielsweise Alkylpolyglucoside oder ethoxylierte Zuckerester, wie beispielsweise die Polysorbate, die unter dem Namen Tween von der ICI im Handel erhältlich sind.

Als Stoffe zur Verringerung der Härte kommen kationische Tenside, wie beispielsweise Alkyltrimethylammoniumchloride oder Dialkyldimethylammoniumchloride oder Dimethyldistearylammoniumchlorid in Frage, ferner Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid oder die entsprechenden Methosulfate oder quaternisierte Talgfettimidazoliummethosulfate in Mengen von 0–5 Gew%, bezogen auf Komponente 1. Diese Substanzen können vor oder nach der Polymerisation eingebracht werden und binden sich in einer Kation/Anion-Wechselwirkung an die Polycarboxylatkette an und ergeben so einen weichmachenden Effekt und zugleich eine Verbesserung der Aufnahmegeschwindigkeit für wäßrige Lösungen (siehe Vergleich Beispiel 1 mit Beispiel 2). Ein weiterer Vorteil der Substanzen ist ihre biozide Wirkung, die einen unerwünschten biologischen Abbau der Quellschicht verhindern kann. Diese Eigenschaft ist besonders bei erdverlegten Kabeln wichtig.

Als Stoffe zur Verringerung der Klebrigkeit kommen beispielsweise anorganische oder organische feinpulverige Trennmittel in einer Menge von 0 bis 2 Gew%, bezogen auf Komponente 1, in Frage. Als solche können beispielsweise benutzt werden: pulveriges Holz und pulverige Holzprodukte, wie beispielsweise Holzmehl, Zellstoffasern, Baumrinde, Celluloseflocken, Baumwoll-Linters und dergleichen, mineralische Füllstoffe, wie beispielsweise Perlit, synthetische Füllmittel, wie beispielsweise Nylonflocken, Rayonflocken und dergleichen, ferner Diatomeenerde, Schlacke, Talkum, Ton, Flugasche, Kohlenstaub, Magnesiumsilikate, Düngemittel oder deren Gemische. Bevorzugt eingesetzt werden hochdisperse pyrogene Kieselsäuren, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Aerosil® von Degussa AG vermarktet werden. Diese Substanzen verringern den Fadenzug und gleichzeitig die mit der weichmachenden Wirkung der kationischen Tenside einhergehende Klebrigkeit der Produkte (Vergleich: Beispiel 1 mit Beispiel 3).

Als Primärvernetzer in einer Einsatzmenge von 0,05–1,0, bevorzugt 0,1–0,5 Gew%, bezogen auf das eigentliche Monomer oder Monomergemisch der Komponente können Verbindungen mit mindestens zwei einpolymerisierbaren Gruppen verwendet werden. Als solche Vernetzer kommen beispielsweise, aber nicht ausschließlich Di-, Tri- oder Polyvinylverbindungen wie

z. B. Divinylbenzol und Divinylnol in Frage. Weiter kommen Di-, Tri- oder Polyester von ungesättigten Carbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Di-, Tri- und Polyolen, wie z. B. Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin oder ethoxylierten Di-, Tri- oder Polyolen in Frage. Weitere in Frage kommende Primärvernetzer sind beispielsweise Alkylbisacrylamide wie z. B. N,N'-methylbisacrylamid oder N,N'-methylbismethacrylamid, Carbamylester, die aus der Reaktion von Polyisocyanaten mit hydroxylgruppenhaltigen Stoffen hergestellt wurden oder Di-, Tri- oder Polyallylether von Di-, Tri- oder Polyolen. Auch Allylester von ungesättigten Carbonsäuren, wie Allylacrylat und Allylmethacrylat kommen als Primärvernetzer genauso in Frage wie Di-, Tri- und Polyallylester von Polycarbonsäuren wie z. B. Diallylphthalate oder Diallyladipat. Des weiteren kommen Di- oder Triallylamin als Primärvernetzer in Frage. Die Primärvernetzer können auch als Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzt werden Trimethylolpropantriacyrylat, N,N'-Methylenbisacrylamid, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrylat und Triallylamin oder Mischungen aus den vorgenannten Verbindungen.

Als Komponente 2 der Quellschicht wird in einer Menge von 0,1–5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponente 1, bevorzugt 0,5–3,0 Gew% der eigentliche reaktive Vernetzer kurz vor dem Druckvorgang zugegeben und homogen vermischt. Als eigentlicher reaktiver Vernetzer können Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen eingesetzt werden, welche in der Lage sind, unter thermischer Anregung in kurzer Zeit mit Carboxylat- oder Carbonsäurefunktionen zu reagieren. Als solche Verbindungen kommen z. B. di- und polyfunktionale Epoxide, Aziridine, Polyglycidylether und Epihalohydrine und Mischungen aus den vorstehend genannten Stoffen in Frage. Zwischen die Vernetzerfunktionen kann eine unterschiedlich lange Polyethylenglykolkette eingeschoben sein. Bevorzugt werden (Poly)ethylenglykol-bisglycidylether und besonders Ethylenglykolbisglycidylether und auch Gemische der vorstehend genannten Verbindungen. Diese werden beispielsweise von der Firma Nagase Chemicals Ltd. unter der Handelsbezeichnung Denacol vertrieben.

Als reaktive Vernetzer kommen ferner noch wasserlösliche Polyisocyanate oder wasserlösliche Polyester von Polyglykolen mit Carbonsäuren mit niedrigen Siedpunkten, wie beispielsweise Ameisensäure oder Essigsäure, in Frage.

Ungeeignet zur Verwendung als zweite Komponente sind Verbindungen, bei denen die Vernetzung durch Veresterung oder Amidierung freier Alkohol- oder Amino-funktionen aufgebaut werden muß, weil diese bei den in der Druck- oder Textilindustrie aus wirtschaftlichen Gründen üblichen Trocknungszeiten nicht vollständig genug reagieren (siehe Vergleichsbeispiel 3).

Die Komponente 1 und 2 werden in den angegebenen Mengenverhältnissen kurz (maximal 48 Stunden, bevorzugt maximal 8 Stunden) vor dem Auftragvorgang zusammengegeben und homogen vermischt. Da es je nach Lagertemperatur und -zeit zu einer Verdickung der zunächst niederviskosen Abmischung kommt, ist eine zügige Verarbeitung dieses Zweikomponentengemisches, in der Regel am selben Tag, angebracht. Das Zweikomponentengemisch wird zweckmäßigerweise in einer Kombinationspackung geliefert. Teil 1 der Kombinationspackung besteht aus dem vorvernetzten Polymer,

Teil 2 der Kombinationspackung besteht aus der abgemessenen Menge an reaktivem Vernetzer. Die Gesamtmenge an Produkt in der Kombinationspackung wird beispielsweise so bemessen, daß der Ansatz innerhalb eines Tages verarbeitbar ist.

Die so hergestellte Quellpaste kann nach bekannten Methoden auf ein vorgefertigtes Flächengebilde oder auf Fäden aufgebracht werden. Bevorzugt wird dabei das Aufdrucken oder Aufrakeln mittels Schablone auf ein Trägermedium, beispielsweise auf ein Gewebe, auf Nonwoven, auf Papier oder auf Folien zur Erreichung eines gleichmäßigen Musters.

Anschließend muß das so aufgebrachte Polymer vernetzt werden, was durch eine thermische Behandlung erreicht werden kann. Die Dauer der thermischen Behandlung hängt dabei ab von:

- der anwendbaren Temperatur und
- von der Reaktivität des gewählten eigentlichen reaktiven Vernetzers,
- sowie vom Neutralisationsgrad der polymer gebundenen Carboxylfunktionen.

Sie kann zwischen 100°C und 200°C, bevorzugt zwischen 150°C–200°C liegen. Auf jeden Fall muß die Temperatur der Vernetzung oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels (beispielsweise Wasser) und unterhalb der Schrumpfungstemperatur des Gewebes/Nonwovens liegen. Aus wirtschaftlichen Gründen liegt die zur Verfügung stehende Zeit bei unter 5 Minuten.

Vliese für den landwirtschaftlichen Bereich werden als Bewässerungsmatten (Bewässerung von Gewächshaus, Freilandkulturen und Pflanzcontainern), in Agrartextilien (z. B. zur Hang-, Böschungs- und Dachbegrünung) zur Speicherung pflanzenverfügbaren Wassers verwendet.

In der Bekleidungsindustrie dienen die erfindungsgemäß hergestellten Vliese zur Aufnahme des Körperschweißes z. B. in Textilien Schuheinlagen und Arbeitskleidung.

Für die Beerdigungsbranche dienen textile Sargeinlagen zur Aufnahme austretender Körperflüssigkeiten aus dem Leichnam.

Zur Testung der Quellpaste wurde diese jeweils mittels Schablone auf ein Polyestergewebe aufgedruckt und anschließend getrocknet. Es wurde mit Ausnahme der Vergleichsbeispiele 1 und 2 (unvernetzte Polyacrylate) stets ein gleichmäßiges Muster von Punkten erhalten. Zur Trocknung wurden die Produkte für 3 Minuten unter einen IR-Wärmestrahlerfeld (Hersteller: Firma Elstein) gelegt.

#### Anwendungstechnische Messungen

##### Messung der Quellhöhe und Quellgeschwindigkeit

Zur Messung der Quellhöhe und der Quellgeschwindigkeit wird ein kreisrunder Ausschnitt (50,9 cm<sup>2</sup>) des beschichteten Flächengebildes in einen Kunststoffbecher mit einem Innendurchmesser von 80,5 mm und einer Höhe von 30 mm gegeben. Auf dieses Vlies wird zuerst ein dünnes Polyestervlies (Dicke 0,05 mm) und dann ein runder Stempel mit einem Durchmesser von 80 mm und einem Gewicht von 100 g gegeben. Dieser Stempel verfügt über 60 durchgehende Bohrungen von je 2 mm Durchmesser. Bei der Messung wird die Höhe der Stempeloberkante beobachtet. In den Becher werden 75 ml VE-Wasser (< 8 µS) gegeben und der Anstieg

der Stempeloberkante nach 1 und 10 Minuten notiert (Doppelbestimmung):

##### Messung des Fadenzugs

Zur Messung des Fadenzugs wurde ein runder, 6 mm dicker Glasstab bei Raumtemperatur 5 cm weit in das Produkt eingetaucht und nach 30 Sekunden mit einer Geschwindigkeit von 10 cm/s senkrecht nach oben aus dem Produkt herausgezogen. Es wird die Entfernung in cm festgehalten, bei der Faden abreißt (Dreifachbestimmung).

##### Beispiel 1

2034 g Acrylsäure, 79,2 g Natronlauge (50 Gew%-ig), 4296,6 g Wasser, 16,2 g Trimethylolpropantriacyrlat und 13,2 g Mercaptoethanol werden zusammen bei 30°C vorgelegt und mit 13,08 g Wasserstoffperoxid (35 Gew%-ig) und 60 g einer 1 Gew%-igen Ascorbinsäurelösung gestartet. Daraufhin steigt die Temperatur des Ansatzes innerhalb 11 Minuten auf 90°C. Bei dieser Temperatur wird noch 30 Minuten lang nachgerührt. Danach wird nach Zugabe von 62 g 35 Gew%-iger Wasserstoffperoxidlösung und 53 g 20 Gew%-iger Hydroxylaminhydrochloridlösung eine weitere Stunde nachgerührt. Nach Abkühlung des Ansatzes auf 35°C wird durch Zugabe von 2455 g 44 Gew%-iger Natronlauge neutralisiert, wobei die Temperatur nicht über 40°C steigt. Bei derselben Temperatur wurden noch 80 g Marlazin KC 30/50 (quaternierte Fettaminopolyglycoether) (Hüls AG) und 16 g Aerosil 200 (hochdisperses Siliciumdioxid) (Degussa AG) eingerührt.

Die Viskosität des Produktes, gemessen in der Brookfield-Apparatur, ist abhängig von der Umdrehungszahl der Spindel:

Spindel 4; 1 UpM: 22 700 mPa·s  
Spindel 4; 5 UpM: 18 600 mPa·s  
Spindel 4; 10 UpM: 16 200 mPa·s

Fadenzug: 8 cm

Das Produkt wurde mit 3 Gew% EGDGE (Ethylenglycoldiglycidether, Lieferant: Contract Chemicals) verrührt und nach 30 Minuten auf ein Polyestergewebe mittels Lochschablone in einer Menge von 120 g/m<sup>2</sup> aufgedruckt und 3 Minuten bei 190°C getrocknet.

Das fertige Gewebe fühlte sich trocken an und klebte beim Aufrollen nicht zusammen. Quellhöhe: 1 Minute: 10 mm; 10 Minuten: 11 mm

##### Beispiel 2

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß weder Marlazin KC 30/50 noch Aerosil 200 eingesetzt wurden. Die wäßrige Polymerisationslösung war etwas viskoser (Viskositäten nach Brookfield):

Spindel 4, 1 UpM: 22 800 mPa·s  
Spindel 4, 5 UpM: 19 700 mPa·s  
Spindel 4, 10 UpM: 17 900 mPa·s

Fadenzug: 15 cm

Das Produkt wurde wie im Beispiel 1 vernetzt. Das aufgerollte Vlies klebte leicht zusammen und war in der Quellgeschwindigkeit langsamer. Quellhöhe 1 Minute: 8 mm; 10 Minuten: 11 mm

##### Beispiel 3

Die Polymerisation aus Beispiel 1 wurde wiederholt

mit der Ausnahme, daß nach der Zugabe der Natronlauge noch 80 g Marlazin KC 30/50 (Hüls AG, Marl) nicht jedoch Aerosil 200 zugemischt wurde.

Viskositäten nach Brookfield:

Spindel 4, 1 UpM: 22 700 mPa·s

Spindel 4, 5 UpM: 18 600 mPa·s

Spindel 4, 10 UpM: 16 200 mPa·s

Fadenzug: 12 cm

Das Produkt wurde auf ein Polyestergewebe mittels einer Lochschablone in einer Menge von 120 g/m<sup>2</sup> aufgedruckt und 3 Minuten bei 190°C getrocknet. Quelhöhe: 1 Minute: 10 mm; 10 Minuten: 11 mm Das getrocknete Gewebe klebte nach dem Aufrollen aneinander.

#### Beispiel 4

Die Polymerisation von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß statt dem Trimethylolpropantriacyrlat 2,8 g Triallylamin eingesetzt wurden und die Polymerisation bei 30°C gestartet wurde.

Viskosität nach Brookfield:

Spindel 3, 5 UpM: 6200 mPa·s

Das Produkt wurde mit 0,5 Gew% Denacol EX 810 (Ethylenglycoldiglycidylether) (Handelsname der Firma Nagase) vermischt, durch eine Schablone in einer Menge von 95 g/m<sup>2</sup> auf ein Polyestergewebe aufgedruckt und 3 Minuten bei 190°C getrocknet. Erhalten wurde ein sich trocken anführendes Vlies, welches auch aufgerollt nicht zusammenklebte. Quelhöhe 1 Minute: 8 mm; 10 Minuten: 9 mm

#### Beispiel 5

339 g Acrylsäure, 368,25 g Natronlauge (50 Gew.%), 762 g Wasser, 0,5 Trimethylolpropan-15 EO-Triacrylat (Craynor 435 der Firma Cray Vally), 6,0 g Mercaptoethanol, werden zusammen bei 30°C vorgelegt und mit 2,18 g Wasserstoffperoxid (35%ig) und 10 g einer 1%igen Ascorbinsäurelösung gestartet. Daraufhin steigt die Temperatur innerhalb 12 Minuten auf 82°C an. Bei dieser Temperatur wird noch 30 Minuten lang nachgerührt. Danach wird nach Zugabe von 6,2 g 35%igen Wasserstoffperoxydlösung und 5 g 20 Gew.% Hydrotylaminhydrochloridlösung eine weitere Stunde nachgerührt.

Anschließend werden 5 g Marlazin UC 30/50 (Hüls AG) und 1 g Aerosil 200 zugegeben und der Ansatz während des Abkühlens auf 40°C weiter gut durchmischt.

Viskositäten:

Spindel 4, 1 UpM: 40 000 mPa·s

Spindel 4, 5 UpM: 29 000 mPa·s

Spindel 4, 10 UpM: 22 000 mPa·s

Fadenzug: 7 cm

Das Produkt wurde mit 5 Gew.% Denacol Ex 830 (PEG 400 Diglycidylether, Firma Nagase, Japan) vermischt und nach 1 Stunde auf ein Polyestergewebe mittels Lochschablone in einer Menge von 150 g/m<sup>2</sup> aufgedruckt und 3 Minuten bei 190°C getrocknet. Das fertige Gewebe fühlt sich trocken an und klebt beim Aufrollen nicht zusammen.

Quelhöhe: 1 Minute 8 mm, 10 Minuten 11 mm

Vergleichsbeispiel 1 (Unvernetztes Polyacrylat hoher Viskosität):

gemäß EP 188 091

Die Polymerisation gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit den Ausnahmen, daß ohne Trimethylolpropantriacyrlat oder einem anderen reaktiven Vernetzer gear-

beitet wurde und gleichzeitig die Menge Mercaptoethanol auf 3 g zurückgenommen wurde.

Viskositäten nach Brookfield:

Spindel 4, 1 UpM: 24 000 mPa·s

5 Spindel 4, 5 UpM: 23 500 mPa·s

Spindel 4/10 UpM: 23 400 mPa·s

Fadenzug: 80 cm

Beim Auftragen dieses Produktes mittels Lochschablone konnte wegen des hohen Fadenzugs kein regelmäßiges Muster erzielt werden.

Vergleichsbeispiel 2 (Unvernetztes Polyacrylat niedriger Viskosität):

gemäß EP 307 474

Die Polymerisation gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit den Ausnahmen, daß ohne Trimethylolpropantriacyrlat oder einem anderen reaktiven Vernetzer gearbeitet wurde, die Menge an Mercaptoethanol auf 26,1 g verdoppelt wurde und die Polymerisation bei 30°C gestartet wurde.

20 Viskositäten nach Brookfield:

Spindel 1, 5 UpM: 620 mPa·s

Fadenzug: 5 cm

Beim Auftragen dieses Produkt es mittels derselben Lochschablone wie in Vergleichsbeispiel 4 konnten keine Druckpunkte erhalten werden. Die aufgebrauchte Menge verlief zu einer dünnen Schicht. Nach dem Trocknen bei 190°C war das Vlies hart und sperrig. Ein Aufrollen zur Lagerung oder Weiterverarbeitung war fast unmöglich.

30 Vergleichsbeispiel 3 (Zeigt die Unwirksamkeit von Diolen als reaktive Vernetzer):

100 g des Produktes aus Beispiel 1 wurden statt mit Ethylenglykolbisglycidylether mit 3 g Ethylenglykol vermischt und mittels einer Lochschablone in einer Auf-lagedichte von 118 g/m<sup>2</sup> aufgedruckt. Das beschichtete Gewebe wurde 3 Minuten bei 190°C getrocknet. Quelhöhe: 0 mm nach 1 Minute und 0 mm nach 10 Minuten

#### Patentansprüche

1. Druckfähige, aus zwei Komponenten bestehende Quellpaste auf Basis eines Superabsorbers, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I

a) eine wäßrige, leicht vernetzte Poly(meth)acrylsäure und/oder

b) eine wäßrige, leicht vernetzte Poly(meth)acrylsäure, die teilweise als Salz, vorzugsweise als Kalium-, Natrium- und/oder Ammoniumsalz vorliegt

und/oder

c) ein Copolymer aus mindestens 50 Mol-% einer wäßrigen, leicht vernetzten Poly(meth)acrylsäure mit Acrylamid enthält

und die Komponente II einen reaktiven Vernetzer enthält oder daraus besteht.

2. Quellpaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I mit 0,05–1,0, bevorzugt 0,1–0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Monomermenge der Komponente I, eines Primärvernetzers vorvernetzt ist.

3. Quellpaste nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I zusätzlich ein kationisches Tensid enthält.

4. Quellpaste nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I zusätzlich ein anorganisches Trennmittel enthält.

5. Quellpaste nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I zusätzlich ein organisches Trennmittel enthält.

6. Quellpaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I mit Trimethylolpropantriacyrat und/oder N,N'-Methylenbisacrylamid und/oder Triallylamin und/oder ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrat vorvernetzt ist. 5

7. Quellpaste nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 95 bis 99,9 Gew.-% an Komponente I und 0,1 — 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung an Komponente I und II. 10

8. Quellpaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente II als reaktiven Vernetzer wenigstens ein di- oder polyfunktionelles Epoxid und/oder ein Aziridin und/oder einen Polycyclidether und/oder ein mehrfunktionelles Isocyanat und/oder einen Polyester von Polyolen mit niedrigsiedenden Carbonsäuren und/oder ein Epichlorhydrin enthält oder daraus besteht. 15

9. Quellpaste nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente II als reaktiven Vernetzer wenigstens ein (Poly)ethylenglykol mit zwei Epoxyfunktionen enthält oder daraus besteht. 20

10. Quellpaste nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente II als reaktiven Vernetzer Ethylenglykolbisglycidilether und/oder (Poly)ethylenglykolbisglycidilether enthält oder daraus besteht. 25

11. Zweikomponentenpackung, bestehend aus den zwei getrennt verpackten Komponenten I und II nach einem der Ansprüche 1 — 10, wobei die Komponente II aus 0,1 — 5 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Menge der Komponente I, an reaktivem Vernetzer besteht. 30

12. Verwendung der Quellpaste nach einem der Ansprüche 1 — 10 zur Herstellung von Kabelbandagen und zur Herstellung von Vliesen für den landwirtschaftlichen Bereich, für die Bekleidungsindustrie und für die Beerdigungsbranche. 35

13. Wasserdichte Kabelbandage, erhältlich durch Verwendung der Quellpaste nach einem der Ansprüche 1 — 10. 40

14. Verwendung der Zweikomponentenpackung nach Anspruch 11 zur Herstellung einer druckfähigen Quellpaste. 45

50

55

60

65